

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

PATENTS

Applicant(s): Yun C. Kim, et al.

Docket: 15203

#3/11/02
#2402

Serial No.: Unassigned

Date: February 11, 2002

Filed: Herewith

For: METHOD FOR MANUFACTURING
CARBON/SILICON-CARBIDE COMPOSITE

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

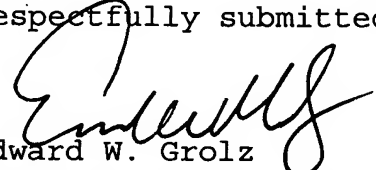


CLAIM OF PRIORITY

Sir:

Applicant in the above-identified application hereby claim the right of priority in connection with Title 35 U.S.C. §119 and in support thereof, herewith submit a certified copy of Korean Patent Application No. 6790/2001 filed on February 12, 2001.

Respectfully submitted,


Edward W. Grolz
Registration No. 33,705

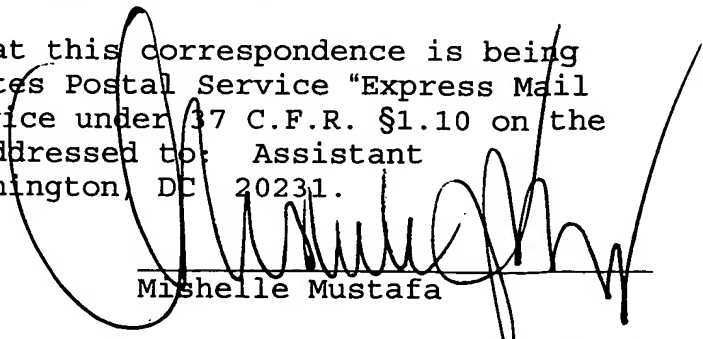
Scully, Scott, Murphy & Presser
400 Garden City Plaza
Garden City, NY 11530
(516) 742-4343
EWG:gc

CERTIFICATE OF MAILING BY "EXPRESS MAIL"

"Express Mail" mailing label number: EV 010535518 US
Date of Deposit: February 11, 2002

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 C.F.R. §1.10 on the date indicated above and is addressed to: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.

Dated: February 11, 2002


Michelle Mustafa

1c929 U.S. PTO
10/073470
02/11/02

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 6790 호
Application Number PATENT-2001-0006790

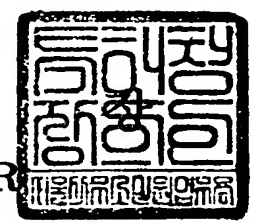
출원년월일 : 2001년 02월 12일
Date of Application FEB 12, 2001

출원인 : 국방과학연구소
Applicant(s) AGENCY FOR DEFENSE DEVELOPMENT



2002 년 01 월 05 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0009
【제출일자】	2001.02.12
【국제특허분류】	C04B 35/64
【발명의 명칭】	탄소직물로 이루어진 C/S i C 복합재료의 제조방법
【발명의 영문명칭】	METHOD FOR MANUFACTURING CARBON/SILICON-CARBIDE COMPOSITE
【출원인】	
【명칭】	국방과학연구소
【출원인코드】	3-1998-005826-2
【대리인】	
【성명】	박장원
【대리인코드】	9-1998-000202-3
【포괄위임등록번호】	1999-003541-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김연철
【성명의 영문표기】	KIM, Yun Chul
【주민등록번호】	680428-1403218
【우편번호】	302-230
【주소】	대전광역시 서구 정림동 우성 아파트 108-905
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	원용구
【성명의 영문표기】	WON, Yong Gu
【주민등록번호】	500625-1850710
【우편번호】	138-051
【주소】	서울특별시 송파구 방이1동 코오롱 아파트 104-903
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이형식
【성명의 영문표기】 LEE,Hyung Sik
【주민등록번호】 601011-1074414
【우편번호】 302-243
【주소】 대전광역시 서구 관저동 대자연 아파트 105-1902
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 임광현
【성명의 영문표기】 LIM,Kwang Hyeon
【주민등록번호】 480201-1010626
【우편번호】 131-120
【주소】 서울특별시 종랑구 중화동 327-32
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 신동혁
【성명의 영문표기】 SIN,Dong Hyuk
【주민등록번호】 560110-1030510
【우편번호】 412-220
【주소】 경기도 고양시 덕양구 행신동 767 무원마을
 506-101
【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 박장원 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	7 면	7,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	10 항	429,000 원
【합계】		465,000 원
【감면사유】	정부출연연구기관	
【감면후 수수료】		232,500 원

1020010006790

출력 일자: 2002/1/5

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 지금까지 알려져왔던 방법과는 다른 탄화, 열처리, 함침 및 표면에 내산화층을 형성시키는 원샷(One-Shot) 공정에 의한 C/SiC 복합재료의 제조방법을 제공하기 위하여, 1) 탄소/페놀릭 프리폼을 적층하여 경화하고, 2) 상기 페놀릭 수지를 탄화하고 2300℃ 이하까지 온도를 상승시키면서 열처리를 수행하고, 3) 1400 ~ 1800℃의 온도에서 액체 금속 실리콘의 함침 및 소결을 수행하고, 4) 2000 ~ 2700℃ (바람직하게는 2300℃를 초과하는 범위에서, 더욱 바람직하게는 2500℃ 근처에서)의 온도범위에서 SiO₂를 포함하는 화합물을 기상으로 유도하여 표면에 내산화층을 형성시키면서 초고온 열처리를 수행하는 탄소직물로 이루어진 C/SiC 복합재료의 제조방법을 제공한다. 여기서, 상기 2) 단계에서 탄화, 열처리 및 초고온 열처리를 동시에 수행하고 상기 4) 단계를 수행하지 않을 수도 있다.

【대표도】

도 8

【명세서】

【발명의 명칭】

탄소직물로 이루어진 C/SiC 복합재료의 제조방법 {METHOD FOR
MANUFACTURING CARBON/SILICON-CARBIDE COMPOSITE}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 C/SiC 복합재료의 제조공정의 일예를 보여준다.

도 2는 직물형 프리폼의 1층의 모형도이다.

도 3a 내지 3c는 2차원 및 3차원 직물형 프리폼의 예를 개략적으로 보여준다.

도 4는 본 발명에 따른 C/SiC 복합재료의 미세구조 모형도이다.

도 5는 본 발명에 따른 C/SiC 복합재료의 미세구조를 촬영한 전자현미경사진이다.

도 6은 본 발명에 따른 C/SiC 복합재료를 고온 내삭마 시험한 후 미세구조를 촬영한 전자현미경 사진이다.

도 7은 본 발명에 따른 C/SiC 복합재료가 고온 화염에 직접 노출된 후의 미세구조를 보여주는 사진이다.

도 8은 본 발명에 따른 C/SiC 복합재료를 고체 추진제 연료를 이용한 연소 시험에 적용하여 측정한 압력변화곡선이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<9> 본 발명은 내열 및 내산화 부품으로 이용되어지는 C/SiC 복합재료의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 상기 제조방법에 필요한 열처리 및 함침공정에 관한 것이다.

<10> 고체 연료 및 액체 연료를 사용하는 로켓엔진의 구성품은 화학적 및 기계적으로 물성이 우수한 재료를 필요로 한다. 이러한 재료는 로켓엔진의 성능을 향상시키고 무게를 줄일 수 있다는 점에서 많은 장점을 가지고 있다. 그리고, 열구조체 소재로 각광을 받아온 카본/카본 복합재료의 내산화 성능을 높이기 위하여 재료 표면에 내산화층을 형성하거나 보강재와 기지재를 내산화 성능이 향상된 소재로 변경하고 있다. 이런 방법으로 개선된 탄소/탄소 복합재료를 Advanced Carbon Carbon(또는 Reinforced Carbon Carbon)이라고 하며 내열구조체 부품의 설계 및 제작에 적용하고 있다. 이러한 재료는 초음속 비행체, 액체 추진기관의 부품 등에 주로 사용되고 있으며 1990년대 이후에는 새로운 소재와 공정을 개발하여 고체 추진 기관의 중요 부품으로 사용되고 있다. 고온(3000K) 및 고압(1500psi)인 고체연료 추진기관의 연소환경에서(특히, 노즐목 부근) 내산화층과 기지층의 경계 부근에서 급격한 박리로 불균일 삭마가 일어나기 때문에 고체추진기관의 내열 부품의 내산화 코팅 방법으로는 재료 내부까지 내산화성을 높이는 방법이 주로 이용된다. 특히, 최근에는 고부가가치의 창출뿐만 아니라 생태계를 보호하는 측면에서도 재료 개발의 방향이 정해지고 있으므로 생태계 파괴가 적은 세라믹을

함유한 복합재료의 개발은 증가하고 있다. 탄소섬유 강화 내화성 화합물로 카바이드(Carbide), 보라이드(Boride), 나이트라이드(Nitride), 옥사이드(Oxide), 규소화합물(Silicide) 등 약 80개의 화합물들이 알려져 있다. 이러한 재료의 개발은 각 성분간의 물리 화학적인 친화성, 각 상간의 상호작용, 화학 및 확산 반응에 의한 효과를 고려하여야 한다. 왜냐하면 위 3가지 효과는 고온에서 이루어지는 작업 공정 및 실제 적용 환경에서 중요 인자로서 작용하기 때문이다. 앞의 2가지는 복합재료의 물리적 성질을 결정지으며 마지막 한 가지 인자는 공정조건 및 재료가 견딜 수 있는 최고 온도를 결정짓게 된다. 높은 온도에서 탄소 성분과 내화물은 공융체를 이루게 되며 탄소의 승화점은 약 3000℃이지만 화합물인 카바이드, 보라이드, 나이트라이드, 옥사이드화 되면 녹는점이 순차적으로 떨어져 약 1000℃ 이른다. 카바이드 화합물을 초고온 복합재료로 사용하는 것은 그 중에서 녹는점이 높고 고온에서도 기계적 물성을 장시간 유지할 수 있기 때문이다.

<11> 탄소/탄소 복합재료의 화학적 삭마는 재료 내부의 기공 및 활성화 탄소의 산화반응으로 시작되며 탄소 섬유 자체의 연소로 인한 재료의 기계적 물성 감소를 수반한다. 탄소/탄소 재료의 주요 삭마 요인은 대기환경(압력 0.01~1 atm)에서 재료내부에 분포되어있는 기공에서 이루어지는 산화반응이므로 탄소계 복합재료의 개발 항목중 주요 관심사는 산화저항성을 높이는 것이었다. 통상적으로 두 가지 방법이 산화 저항성을 증가시키는 방법으로 고려되었다. 첫번째 방법은 탄소/탄소 복합재료에 SiC층을 생성시킴으로써 산화반응을 억제하는 것이다. 그러나, 온도가 증가하면서 탄소-산소간 산화반응이 코팅층 계면에 도달하게 되어 내산화 코팅층의 급격한 박리를 수반하게 된다. 코팅층의 박리는 기지층과 코팅층

간의 열팽창 계수 차이에서도 나타난다. 또한 초음속 항공기의 기체부품은 자갈, 모래, 우박 등의 알갱이와 충돌함으로써 기계적 노화가 촉진된다. 두번째 방법은 탄소섬유 복합재료의 기계적 강도, 강성, 열충격 저항성 및 내산화성을 높이기 위하여 내화성 화합물인 카바이드 화합물을 재료 내부에 첨가하는 방법이다. 기상 또는 액상 함침법이 이용되고 있으며 주로 기상 함침법이 상업화되어 부품이 생산되고 있다. 그러나, 초기투자 비용이 많이 들고 제작 기간이 5개월 이상이 소요되는 단점이 있다.

<12> 한편, USP 4238433는 금속 실리콘을 이용한 소결품을 개시하고 있다. 그러나, 상기 특허에 따르는 경우 형상이 복잡한 프리폼을 이용하기 힘들며 주로 분말형 프리폼 및 2차원 형태의 단순한 기하학적 형상에 사용되는 한계가 있다.

<13> 또한, USP 5422322는 고밀도 Silicon Carbide/Carbon-Graphite 복합재료 및 제작공정을 개시하고 있으며, 그 주요 공정은 분말형태로 이루어진 탄소 및 무기물을 용매와 혼합하는 방법이다. 내부에는 SiC 함량을 증가시키면서 표면에는 탄소함량을 증가시키는 방법으로 자기 윤활성이 필요한 미케니칼 씸(mechanical seal) 부품 및 베어링에 응용된다. 그러나, 대형 구조물을 만들기 위해서는 혼합 과정이 매우 복잡하고 화합물들을 일정한 비율로 맞추기가 매우 힘들다. 또한, 분말형 프리폼이 갖는 낮은 열충격 저항성 때문에 높은 열하중에서 사용하지는 못한다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<14> 지금까지는 상술한 바와 같이 초기제작 비용 및 경제적 장점이 생길 수 있는 탄소/페놀릭 프리폼을 기본으로 하는 3차원 프리폼을 지금까지는 사용한 예가

없는데, 이는 탄화조건 및 고온 열처리조건을 맞추기 힘들고 금속 실리콘을 함침시키는 공정에서 탄화물에 손상을 주어 열적 및 구조적인 물성을 나쁘게 하므로 열구조용 부품 제작에 적용되지 않은 것으로 생각된다.

<15> 이에 본 발명은 지금까지 알려져왔던 방법과는 다른 탄화, 열처리, 함침 및 표면에 내산화층을 형성시키는 원샷(One-Shot) 공정에 의한 C/SiC 복합재료의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

<16> 이에 본 발명은, 1) 탄소/페놀릭 프리폼을 적층하여 경화하고, 2) 상기 페놀릭 수지를 탄화하고 2300℃ 이하까지 온도를 상승시키면서 열처리를 수행하고, 3) 1400 ~ 1800℃의 온도에서 액체 금속 실리콘의 함침 및 소결을 수행하고, 4) 2000 ~ 2700℃ (바람직하게는 2300℃를 초과하는 범위에서, 더욱 바람직하게는 2500℃ 근처에서)의 온도범위에서 SiO₂를 포함하는 화합물을 기상으로 유도하여 표면에 내산화층을 형성시키면서 초고온 열처리를 수행하는 탄소직물로 이루어진 C/SiC 복합재료의 제조방법을 제공한다.

<17> 여기서, 상기 탄소/페놀릭 프리폼은, 프레스 몰딩에서 얻어진 프리폼, 테이프 랍핑에서 내부가압 및 외부가압으로 얻어진 프리폼, 필라멘트 와인딩에서 얻어진 프리폼, 2차원 직물 집합체에 내열섬유로 재봉하여 얻은 3차원 프리폼 및 Involute 공법으로 얻어진 프리폼 중 어느 하나일 수 있고, 상기 재봉법에 이용되는 내열섬유는 탄소섬유, Quartz 섬유, 실리카 섬유 및 텅스텐선 중 어느 하나일 수 있다.

- <18> 또한, 상기 2) 단계에서 탄화, 열처리 및 초고온 열처리를 동시에 수행하고 상기 4) 단계를 수행하지 않을 수도 있다.
- <19> 또한, 상술한 제조방법에 있어서, 경화된 시편에 구멍을 뚫어 2) 단계에서 분해가스의 배출경로를 만들어주는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 상기 배출경로는 직육면체 경화물의 경우 지름 0.5 ~ 1.5mm의 구멍을 5 ~ 20mm 간격으로 가공하여 얻어질 수 있고, 상기 배출경로는 내부가 비어있는 원통 및 실린더 형태의 경화물의 경우 지름 0.5 ~ 1.5mm의 구멍을 5 ~ 20mm 간격으로 가공하여 얻어질 수도 있다.
- <20> 또한, 바람직하게는, 상기 2) 단계의 탄화/열처리시, 그라파이트 및 코우크스 분말을 구멍이 뚫린 그라파이트 박스에 넣은 후 시편 최대 두께의 1.5배 만큼 전체 표면을 감싸도록 하여 반응가스의 원활한 배출과 프리폼의 산화를 막아주는 것이 좋다.
- <21> 또한, 바람직하게는, 상기 소결반응시 실리콘 순도 98 ~ 99.9%의 고순도 금속 실리콘이 탄화체 무게 대비 110 ~ 130%의 범위로 사용되는 것이 좋다.
- <22> 또한, 바람직하게는, 소결 후 필요한 2차 가공의 어려움을 없애기 위해 상기 3) 단계후에 추가로 시편 표면에 70 ~ 80%의 BN, 10 ~ 20%의 아세톤, 0 ~ 10%의 물로 이루어지는 보오론나이트라이드(BN) 혼합물을 도포하는 단계를 포함하는 것이 좋다.
- <23> 일반적으로 초고온용 복합재료는 다음과 같은 조건을 만족시켜야 한다.

- <24> 1. 보강재로 쓰이는 섬유는 최대한 강도가 높아야 하며 적어도 2100℃까지 기계적 물성을 유지하며 온도 증가에 따른 섬유길이 팽창율은 적어야 한다. 또한 섬유의 기계적 물성 변동이 최소여야 한다.
- <25> 2. 기지재는 고온에서 우수한 열적 및 기계적 물성을 가져야 하며 섬유를 산화분위기에서 보호하고 섬유의 강성을 유지시켜 주어야 한다.
- <26> 3. 기지재와 보강재의 경계층 결합력은 보강재의 기계적 물성을 최대화할 수 있도록 조정되어야 한다.
- <27> 복합재료의 기계적 물성은 보강재의 물성, 기지재의 물성 및 보강재와 기지재의 결합 양상 등 3가지 인자에 의해 정해진다. 또한 복합재료의 물성은 보강재 섬유의 배향과도 관련이 된다. 탄소 섬유-카바이드 복합재료의 물성은 카바이드 기지재의 균일성, 상변태, 결정구조, 그레인 크기, 재료의 순도, 기공 및 크랙 유무에 따라서 결정된다. SiC 재료는 고온에서 산소와 반응함으로써 산화 저항층을 형성시키며 1700℃까지 강도를 유지하고 열팽창계수는 탄소섬유와 거의 같다. 탄소 및 카바이드간의 공유결합은 외부 화합물과의 화학반응을 억제함으로써 고온에서도 장시간 결정구조의 안전성을 유지시키는 장점이 있다.
- <28> 본 발명은, C/SiC 복합재료의 최적공정에 필요한 기술로써 탄소함유 프리폼의 고온 열처리 및 함침, 공정중 재료표면에 불필요한 반응물이 형성되지 않게 하는 표면처리법 및 형상변경이 제어된 고온 열처리 주기, 탄소섬유-액체 금속실리콘의 화학반응이 제어된 3차원 망상구조 형성, 내부의 미반응 금속 실리콘을 소멸시키고 동시에 표면에는 CVR(Chemical Vapour Reaction) 공정으로 내산화 코팅층을 형성시키는 One-Shot 공정의 개발을 가능케 한다.

<29> 본 발명에 따르는 경우, 미사일 노즐, 초음속 비행체 엔진, 고온용 밸브, 원자력 발전소 등의 효율을 증대시키기 위해서 사용되는 최첨단 소재로써 제선진국에서 제작되는 C/SiC 제작공정을 단순화하면서 내열, 내산화 및 구조성능을 만족하게 하는 제작방법을 제공할 수 있게 되고, 기존의 CVI(Chemical Vapour Infiltration)의 공정과 비교해서 생산기간과 성능대비 생산비용을 월등히 낮출 수 있게 된다. 또한, 후술하는 내열시험 결과 재현성이 우수함이 확인되었다.

<30> 이하에서, 우선 본 발명에 따른 C/SiC 복합재료의 제조공정의 일예를 보여주는 도 1을 참고로 본 발명을 단계별로 더욱 구체적으로 설명한다. 특허청구범위로부터 알 수 있는 바와 같이, 도 1은 선택적으로 포함될 수 있는 단계를 포함하며, 필요에 따라 그 순서가 달라질 수도 있다.

<31> 가. 탄소/페놀릭 프리폼 제조

<32> 도 1의 공정 1 ~ 공정 4에 해당한다. 탄소 섬유는 PAN계, 피치(Pitch)계를 이용한 탄소/페놀릭 프리프렉(그림 2) 원료로 테이프 랩핑, 인볼루트(Involute) 적층, 필라멘트 와인딩, 프레스 몰딩법으로 2차원 및 3차원 프리폼(도 3)을 만든다. 탄화 및 열처리 공정 도중에 수축되어지는 것을 감안하여 두께는 150 ~ 200%, 길이는 120 ~ 150%를 기준으로 설계, 적층 후 성형한다. 테이프 랩핑인 경우엔 잔류 응력을 최소화하고 주름을 최소화하기 위하여 인사이드 아웃 공법을 사용한다. 필라멘트 와인딩시에는 수지 함유량을 50%로 맞추어 탄화 수율을 높이게 한다. T자 및 L자형 구조물인 경우엔 섬유와 직물을 이용한 니들링(needling)

및 위빙(weaving) 공법으로 형태를 만들고 후에 RTM(Resin Transfer Molding) 공법을 이용하여 수지를 함침시킨 후 경화한다.

<33> 나. 경화물의 탄화 및 고온 열처리

<34> 도 1의 공정 5 ~ 공정 7에 해당한다. 열처리 주기는 형상 및 사용된 재료에 따라서 변경하여야 하며 금속 실리콘과의 소결반응시 반응 수율을 높이고 열충격을 견디게하기 위하여 수행된다. 제일 먼저 열분해가 일어나면서 생기는 반응가스는 재료 내부의 압력을 증가시켜서 크랙을 형성시키게 된다. 본 발명에서는 반응가스의 원활한 배출과 프리폼의 산화를 막기 위하여 탄화/열처리를 위해 특별히 제작된 구멍이 뚫린 그라파이트 박스안에 프리폼을 넣고 흑연분말로 충전하여 산소가 침투되지 않도록 완전히 밀폐시킨다. 또한, 반응가스의 보다 원활한 배출을 보장하기 위해 본 발명에서는 두께가 40mm인 직육면체 형상인 경우 지름 0.5 ~ 1.5mm의 구멍(그림 3, 3a)을 5 ~ 20mm 간격으로 구멍 깊이는 관통하거나 두께의 50%를 넘도록 가공품의 외면을 따라 뚫거나, 두께가 40mm 이상인 실린더 형상인 경우 지름 0.5 ~ 1.5mm의 구멍을 5 ~ 20mm 간격으로 구멍 깊이는 관통하거나 두께의 60%를 넘게 가공품의 외면을 따라 뚫는 것이 더욱 바람직하다. 탄화 분위기는 불활성 분위기를 유지하며 바람직하게는 헬륨, 아르곤, 수소가스를 이용한다. 또한 공기의 확산에 의한 산화를 최소화하기 위하여 재료 외면에 30mm 이상 두께가 되게 그라파이트 분말을 충전시킨다. 300℃ 까지는 온도 상승속도를 2℃/min으로 유지하며 300℃에서 최소 1시간 유지시킨다. 페놀릭 수지의 최대 열분해 구간으로 추정되는 680℃

까지는 1℃/min으로 유지하며 700℃에 이르면 최소 2시간 동안 유지시킨다. 열분해가 거의 끝나게 되는 800℃까지는 1℃/min 속도를 유지하되 800℃에 이르면 2시간동안 항온을 유지한다. 1000℃까지는 5℃/min으로 가열하며 1000℃에 이르면 1시간 동안 유지시킨다. 1500℃까지는 3℃/min으로 가열한 후 1500℃에서 1시간 유지시킨다. 최종 열처리 온도인 2300℃까지는 5℃/min으로 상승시키며 2300℃에 이르면 최소 4시간 동안 항온을 유지시킨다. 탄화 및 열처리 후 냉각은 자연냉각으로 온도를 떨어뜨린다. 탄화/열처리가 완성된 블록은 사용목적에 맞추어 가공 공차가 0.2 ~ 0.4mm 이내로 되도록 정삭가공한다.

<35> 다. 액체 금속 실리콘의 함침과 소결반응

<36> 도 1에서 공정 9에 해당한다. 반응 후에는 도 4와 같이 3차원 망상 구조를 형성한다. 액체 금속 실리콘이 탄화물과 반응하여 실리콘 카바이드화가 되면 소결 반응전의 부피에 비해 보다 증가하여 내부기공에서는 부피 증가로 인한 응력이 작용할 수 있다. 이러한 이유로 금속 실리콘 함침전에 전술한 바와 같이 초고온에서 충분한 열처리를 통해 약 5 ~ 10% 정도의 여분의 기공을 만들어 줘야한다.

<37> 열처리된 탄화체에 1) 금속 실리콘을 첨가물과 혼합하여 표면에 슬러리 상태로 부착시킨 후 온도를 올려 함침과 소결을 진행하거나, 2) 금속 실리콘 분말로 블록 전체를 감싼 후 온도를 올려 함침과 소결을 진행하거나, 3) 다른 용기에 서 밀리 녹인 고온의 액체 금속 실리콘에 블록을 집어 넣어 함침과 소결을 진행시킨다. 용융 Si가 탄소표면을 완전히 적시므로 초기에 반응이 급격히 일어나 대

부분의 SiC층이 형성되고, 형성된 SiC층이 Si 및 C의 확산을 막는다. 소결온도는 1400 내지 1800℃까지 조정 가능하며 프리폼에 이용된 탄소섬유의 종류에 따라서 다르게 한다. PAN계 탄소섬유로써 T300인 경우엔 소결반응을 1500 ~ 1800℃에서 수행하며, 피치(Pitch)계 탄소섬유인 경우엔 1700 ~ 1800℃에서 반응을 유도한다. 사용되는 금속 실리콘은 순도 98 ~ 99.9%의 고순도 단결정을 이용하며 탄화체의 무게와 비교하여 110 ~ 120%의 양을 이용한다. 소결로에 있는 제품의 치수는 최종 가공품 치수와 거의 같기 때문에 미반응으로 인하여 외부에 생성된 화합물은 필수적으로 없애야 한다. 이는 열처리된 시편 표면에 BN 혼합물을 코팅시킴으로써 해결하였다. BN 70 ~ 80%, 아세톤 10 ~ 20%, 물 0 ~ 10%로 이루어진 현탁액을 붓을 이용하여 외부에 도포한 후 공기중에서 건조한다. 재료 표면에 형성된 BN 층은 금속 실리콘이 액체가 되면 그 표면을 따라서 흘러내리게 되며 소결 후에 필요한 2차 가공의 어려움을 없애준다.

<38> 소결온도 유지시간은 프리폼 형태와 사용된 재료에 따라서 조정되어야 하며 두께 40mm, 너비 100mm인 직육면체의 T300 탄소 섬유로 이루어진 탄소/페놀릭 프리폼인 경우엔 1700℃ 온도에서 3시간 이하로써 행한다. 온도 상승 속도는 발열체 종류에 따라서 달라지지만 1000℃까지는 제한이 없으며 금속 실리콘이 녹는 1400℃까지는 10℃/min으로 천천히 가열한 후 30분간 유지한다. 1700℃까지는 20℃/min으로 유지하며 1700℃에서 3시간 유지 후 열처리 오븐의 온도를 낮춘다. 겉보기 밀도를 구하여 밀도가 2.1 g/cm³ 이하인 경우엔 소결반응을 1회 추가한다. 단, 2차 소결반응은 1차 소결반응 온도보다 20℃ 상승시켜 수행하며 이는 내부기공의 분포를 재배

치하기 위하여 이용되었다. 완성된 재료의 미세구조는 도 5와 같으며 하얗게 보이는 부분(5a)은 탄화체가 금속 실리콘과 반응하여 형성된 SiC가 되며 검게 보이는 부분(5b)은 탄소섬유 다발이다.

<39> 라. 최종열처리 및 내산화층 형성

<40> 도 1에서 공정 10 ~ 공정 12에 해당한다. 함침 조건이 아무리 좋아도 표면 및 내부에 형성된 기공을 모두 없앨 수는 없다. 내부에 형성된 기공은 2차 소결 법으로 해결하고 외부에 형성된 기공은 SiO₂ 화합물을 기상으로 유도한 후 탄소 및 미반응으로 남은 금속 실리콘과 반응하게 하여 실리콘-카바이드층을 형성시킨다(CVR, Chemical Vapour Reaction). 반응에 이용된 화합물은 SiO₂(73 wt%), SiC(18wt%), C(9 wt%)이다. 반응 온도는 최대 2500℃이며 반응시간은 12시간이다.

<41> 재료의 표면조도를 높이기 위해 표면연마가 행해진다. SiC 소재의 경우 경도가 큰 내마모성 재료이기 때문에 다이아몬드로 이루어진 연마기구를 사용해야 한다. 표면이 평면인 경우엔 일반 랩핑기를 이용하여 연마하지만 원호 및 곡선으로 이루어진 부품인 경우엔 곡선에 맞추어 연마가 되도록 치구(연마봉)을 만들어줘야 하고, 완성된 연마봉에 인조 다이아몬드가 코팅하여 사용한다. 이러한 연마 공정은 최종 제품에 적용하는 것이 원칙이나, 다만 CVR 공정은 재료의 표면조도에 따라서 달라지기 때문에 CVR 공정전에 연마공정을 적용하기도 한다.

<42> 본 발명을 실시 예에 의거 상세히 설명하면 다음과 같다.

<43> 실시예 1

<44> 탄소 페놀릭 프리폼을 너비 100mm로 재단하여 프레스 몰딩법을 이용하여 두께 60mm의 직육면체를 성형한다. 후 경화는 140℃에서 4시간 유지, 1℃/min 온도 상승 속도를 200℃까지 유지한다. 200℃에서 12시간 유지한 후 50℃ 이하로 5시간 동안 냉각한다. 성형품의 중간에 직경 1mm, 깊이 40mm의 구멍을 40mm 간격으로 뚫는다. 탄화공정을 포함하는 열처리 주기는 다음과 같다. 우선, 첫번째 오븐에서 300℃에서 최소 1시간 유지시키고, 680℃까지는 1℃/min으로 유지하며 700℃에 이르면 최소 2시간 동안 유지시키며, 800℃까지는 1℃/min으로 유지하되 800℃에 이르면 2시간 동안 항온을 유지하여 탄화공정을 수행하였다. 두번째 오븐으로 옮겨 1000℃까지는 5℃/min으로 가열하며 1000℃에 이르면 1시간 동안 유지시키고, 1500℃까지는 3℃/min으로 가열한 후 1500℃에서 1시간 유지시켰다. 그 후 세번째 오븐으로 옮겨져 고온 열처리가 수행되는데 2300℃까지는 5℃/min으로 상승시키며 2300℃에 이르면 최소 4시간 동안 항온을 유지시켰다. 탄화 및 열처리후 냉각은 자연냉각으로 온도를 떨어뜨렸다. 사용목적에 맞추어 가공공차가 0.2 ~ 0.4mm 이내로 정삭가공을 한다. 소결반응은 1730℃에서 수행하며 순도 99.9%의 고순도 금속 단결정 800g을 이용하였다. 탄화체 표면에 0.5mm 두께 정도로 BN를 도포하여 23℃ 분위기에서 건조시켰다. 소결 반응 시간은 3시간이며 소결 후 글리세린 용액에서 측정된 밀도는 2.2 g/cm³ 이었다. 내산화 및 잉여 금속 실리콘을 제거하기 위하여 2500℃ 고온 열처리 노에서 5시간 동안 소결체 주위에 반응물을 충전시키고 CVR 반응을 수행하였다. 최종제품의 밀도는 2.1 g/cm³이며 표면조도를 높이기 위하여 인조 다이아몬드가 코팅된 연마기구로 연마하였다. 내

열 및 내삭마 시험은 액체엔진의 노즐목 부품으로 이용하였으며 작동 압력은 평균 550psi, 연소관 온도는 3200K, 연소시간은 20초였다. 측정된 자료는 연소관 압력 및 연소 전/후 노즐목의 직경 변화였다. 20초 동안 연소실 압력은 거의 변화가 없었으며 시험 후 노즐목 직경도 거의 변화가 없었다. 이는 장시간 연소용의 액체엔진에 사용 가능한 시험결과이다. 고체추진제 연료를 이용하는 연소관 압력이 300 psi인 노즐목 시험에서는 삭마계수가 1.87×10^{-4} ($\text{mm}^{1.2}/\text{sec}/\text{psia}^{0.8}$)였으며 밀도 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 의 탄소/탄소 복합재료와 거의 같은 값이다. 도 6은 화염에 직접 노출된 시편의 미세구조이며 열분해 영역(6a)과 미반응 영역(6b)으로 나누어져 있다. 열분해 영역(6a)을 확대한 도 7에서 보이듯이 보강재로 이용된 탄소섬유 다발은 형태를 그대로 유지 하고 있다. 다만 탄소섬유 (7a) 외부에 형성된 SiC 코팅층이 열에 의해 녹은 후 굳어진 실리카 성분을 함유한 방울모양(7b)을 볼 수 있다. 고체추진제를 이용한 연소시험에서 얻은 압력곡선(도 8)에 볼 수 있듯이 노즐목으로 이용된 C/SiC 복합재료의 성능은 그라파이트 수준의 95%로 보인다.

<45> 실시예 2

<46> 탄소/페놀릭 프리폼을 동일한 패턴으로 300장 재단하여 인볼루트(Involute) 적층 공법을 이용하여 금형에 적층한다. 적층시 각 패턴 사이에 BN 및 카본블랙 분

말로 이루어진 현탁액을 도포하면서 열을 가한다. 제작한 프리폼의 길이는 150mm이며 최대 외경은 150mm, 최소 외경은 70mm이다. 오토클레이브에서 열과 압력을 이용하여 완전히 경화시킨다. 후 경화는 140℃에서 5시간 동안 유지, 1℃/min 온도상승 속도를 200℃까지 유지한다. 200℃에서 12시간 유지한 후 50℃ 이하로 5시간 동안 냉각한다. 두께 50mm가 넘는 부위는 직경 1mm의 구멍을 원주방향으로 최소 30mm 간격으로 표시 한 후 외면에 수직으로 뚫었다. 또한 길이 방향으로 1.5mm 직경의 구멍을 깊이 10mm까지 20mm 간격으로 뚫었다. 탄화 및 열처리 조건은 실시예 1과 같으며 다만 열분해 가스가 충분한 여유를 가지고 재료 외부로 빠져나가게 하기 위하여 열분해가 최대로 일어나는 300℃에서 700℃까지는 1℃/min 이하로 온도를 상승시키고 페놀릭 수지가 탄화되어 생기는 탄화체의 결정화 정도를 높이기 위하여 최대 열처리 온도 2500℃에서는 5시간 이상 유지시켰다. 소결 반응은 실시예 1과 같으며 카본 블랙과 액체 금속 실리콘과의 반응을 감안하여 7시간 동안 소결 반응시켰다. BN의 효과는 소결 반응 중 액체 금속 실리콘의 공격으로부터 탄소 직물을 보호하는 역할이 있으며 인성 증가는 BN을 사용하지 않은 경우보다 3점 굽힘 시험결과 20% 이상 증가하였다.

<47> 실시예 3

<48> 금속 맨드렐 표면에 이형제를 도포한 후 페놀수지에 미리 함침시킨 프리프렉 테이프 또는 섬유다발을 이용하여 최대외경 150mm, 최소외경 100mm, 두께 10mm인 콘형태로 와인딩하였다. 사용된 프리프렉은 섬유함유율 70 wt%, 수지함유율 30 wt%

였다. 적층이 완료되면 강제대류식 열풍 오븐 안에서 80℃ 2시간, 120℃ 2시간, 150℃ 3시간의 경화조건을 적용하였다. 후 경화는 실시예 1에 제시한 방법을 이용하였다. 탄화 및 열처리 공정은 실시예 1에 제시한 방법을 이용하였다. 소결, 최종열처리 및 내산화층 형성도 실시예 1에서 제시한 방법을 이용하였다. 완성품의 밀도는 2.3 g/cm³였다.

<49> 실시예 4

<50> 탄소/페놀릭 프리프렉을 Warp 방향에 대하여 폭이 30mm, 각도는 45도로 재단하여 연속된 테이프를 만들었다. 30도로 경사진 숯 금형에 일정한 인장을 테이프에 유지하면서 적층하였다. 경화, 후경화, 탄화, 열처리 및 소결은 실시예 2에 제시된 방법에 따라 수행했고, 그 후 내산화 코팅은 실시예 1의 방법을 따랐다. 완성품의 밀도는 2.2 g/cm³였다. 장시간 내열 및 내산화 시험을 위하여 산소-아세틸렌 토오치를 이용하여 화염온도 1800℃에서 10분간 유지시켰다. 화염에 노출된 표면에는 실리콘카바이드가 산화되어 형성된 하얀색의 실리카 분말이 형성되었으며 시험 후 무게는 거의 줄어들지 않았다. 내부 및 외부에서도 크랙은 발견되지 않았다.

<51> 실시예 5

<52> 그라파이트로 이루어진 직육면체의 치구안에 탄소 직물(8매주자직, 평직)을 200mm 높이까지 보오론 나이트라이드(BN)를 도포하여 쌓았다. Z축에 해당하는

보강은 탄소섬유(또는 Quartz, Silica, Tungsten)를 이용하여 5mm 간격으로 재봉하였다. 프리폼의 최소 밀도가 1.5 g/cm³ 이상이 되도록 압착을 시켜서 고정화시켰다. 페놀 수지 30wt%, 실리콘 카바이드 분말 10wt%, 탄소 직물 60wt%가 되도록 함침로에서 함침 및 B-stage 상태로 만들었다. 1000톤 프레스를 이용하여 실시예 2에서 제시한 온도주기를 적용하였다. 후 경화, 탄화, 열처리 및 소결은 실시예 2의 방법을 따랐고, 그 후 내산화 코팅은 실시예 1의 방법을 따랐다. 최종 성형품의 밀도는 2.3g/cm³였다.

【발명의 효과】

<53> 본 발명에 따르는 경우, 미사일 노즐, 초음속 비행체 엔진, 고온용 밸브, 원자력 발전소 등의 효율을 증대시키기 위해서 사용되는 최첨단 소재로써 제선진국에서 제작되는 C/SiC 제작공정을 단순화하면서 내열, 내산화 및 구조성능을 만족하게 하는 제작방법을 제공할 수 있고, 기존의 CVI(Chemical Vapour Infiltration)의 공정과 비교해서 생산기간과 성능 대비 생산비용을 월등히 낮출 수 있으며, 아울러 내열성 우수한 복합재료를 제공할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

- 1) 탄소/페놀릭 프리폼을 적층하여 경화하고,
- 2) 상기 페놀릭 수지를 탄화하고 2300℃ 이하까지 온도를 상승시키면서 열처리를 수행하고,
- 3) 1400 ~ 1800℃의 온도에서 액체 금속 실리콘의 함침 및 소결을 수행하고,
- 4) 2000 ~ 2700℃의 온도범위에서 SiO_2 를 포함하는 화합물을 기상으로 유도하여 표면에 내산화층을 형성시키면서 초고온 열처리를 수행하는 탄소직물로 이루어진 C/SiC 복합재료의 제조방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 탄소/페놀릭 프리폼은, 프레스 몰딩에서 얻어진 프리폼, 테이프 랩핑에서 내부가압 및 외부가압으로 얻어진 프리폼, 필라멘트 와인딩에서 얻어진 프리폼, 2차원 직물 집합체에 내열섬유로 재봉하여 얻은 3차원 프리폼 및 Involute 공법으로 얻어진 프리폼 중 어느 하나인 탄소직물로 이루어진 C/SiC 복합재료의 제조방법.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서, 상기 재봉법에 이용되는 내열섬유는 탄소섬유, Quartz 섬유, 실리카 섬유 및 텅스텐선 중 어느 하나인 탄소직물로 이루어진 C/SiC 복합재료의 제조방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 2) 단계에서 탄화, 열처리 및 초고온 열처리를 동시에 수행하고 상기 4) 단계를 수행하지 않는 탄소직물로 이루어진 C/SiC 복합재료의 제조방법.

【청구항 5】

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 경화된 시편에 구멍을 뚫어 2) 단계에서 분해가스의 배출경로를 만들어주는 탄소직물로 이루어진 C/SiC 복합재료의 제조방법.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 배출경로는 직육면체 경화물의 경우 지름 0.5 ~ 1.5mm의 구멍을 5 ~ 20mm 간격으로 가공하여 얻어지는 탄소직물로 이루어진 C/SiC 복합재료의 제조방법.

【청구항 7】

제 5 항에 있어서, 상기 배출경로는 내부가 비어있는 원통 및 실린더 형태의 경화물의 경우 지름 0.5 ~ 1.5mm의 구멍을 5 ~ 20mm 간격으로 가공하여 얻어지는 탄소직물로 이루어진 C/SiC 복합재료의 제조방법.

【청구항 8】

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 2) 단계의 탄화/열처리시, 그라파이트 및 코우크스 분말을 구멍이 뚫린 그라파이트 박스에 넣은 후

시편 최대 두께의 1.5배 만큼 전체 표면을 감싸도록 하는 탄소직물로 이루어진 C/SiC 복합재료의 제조방법.

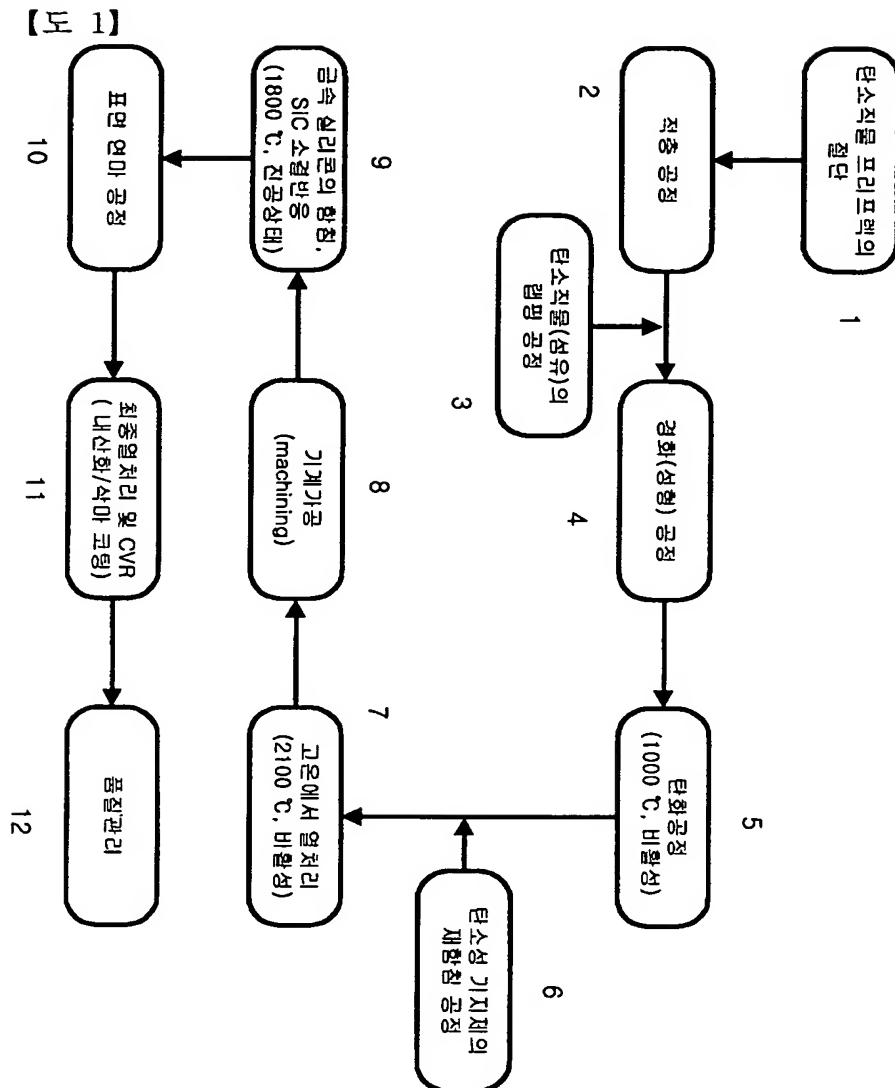
【청구항 9】

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 소결반응시 실리콘 순도 98 ~ 99.9%의 고순도 금속 실리콘이 탄화체 무게 대비 110 ~ 130%의 범위로 사용되는 탄소직물로 이루어진 C/SiC 복합재료의 제조방법.

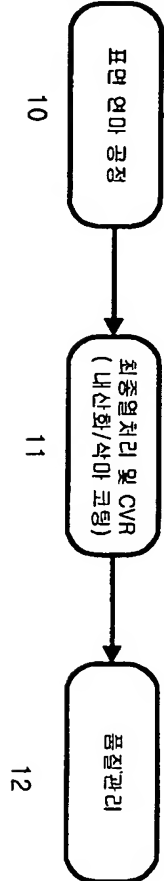
【청구항 10】

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 3) 단계후에 추가로 시편 표면에 70 ~ 80%의 BN, 10 ~ 20%의 아세톤, 0 ~ 10%의 물로 이루어지는 보론나이트라이드(BN) 혼합물을 도포하는 단계를 포함하는 탄소직물로 이루어진 C/SiC 복합재료의 제조방법.

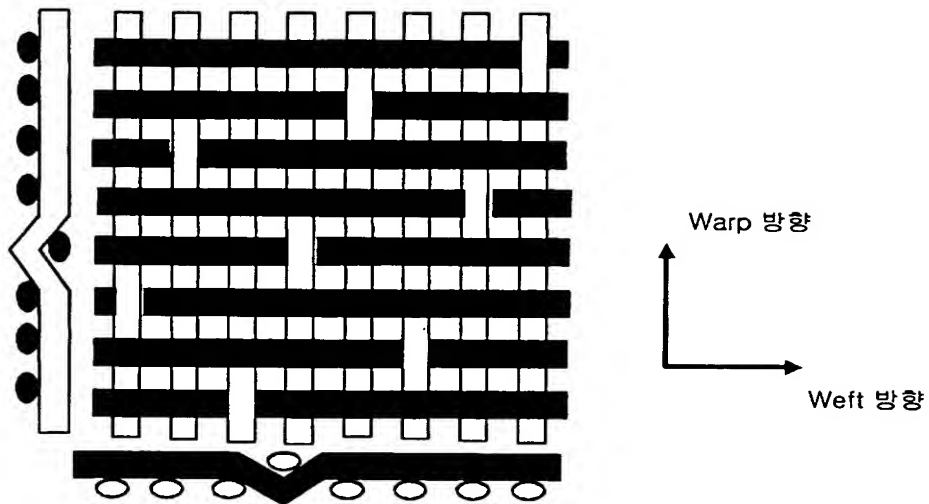
【도면】



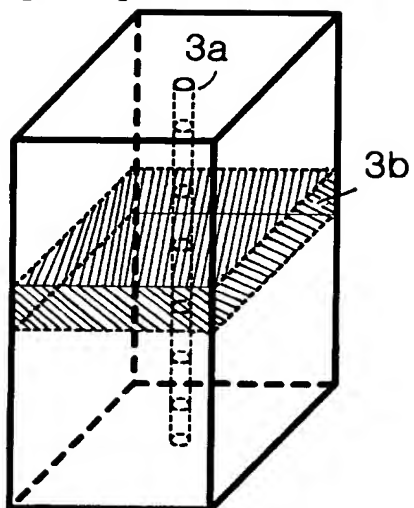
【표 1】



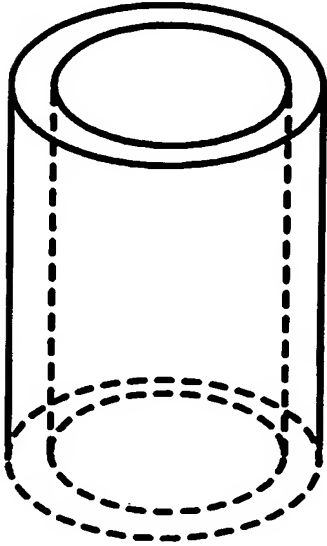
【도 2】



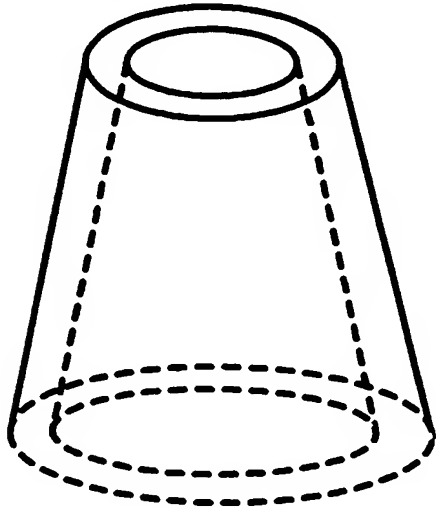
【도 3a】



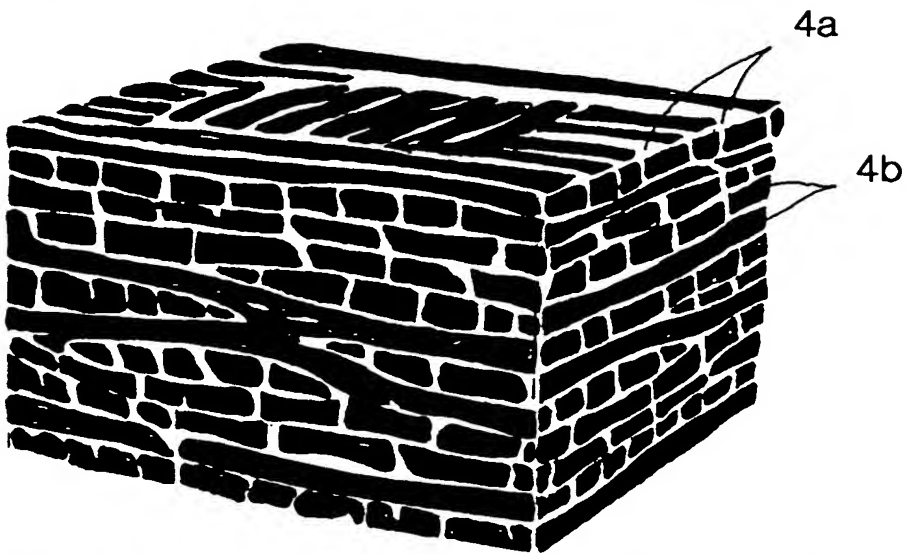
【도 3b】



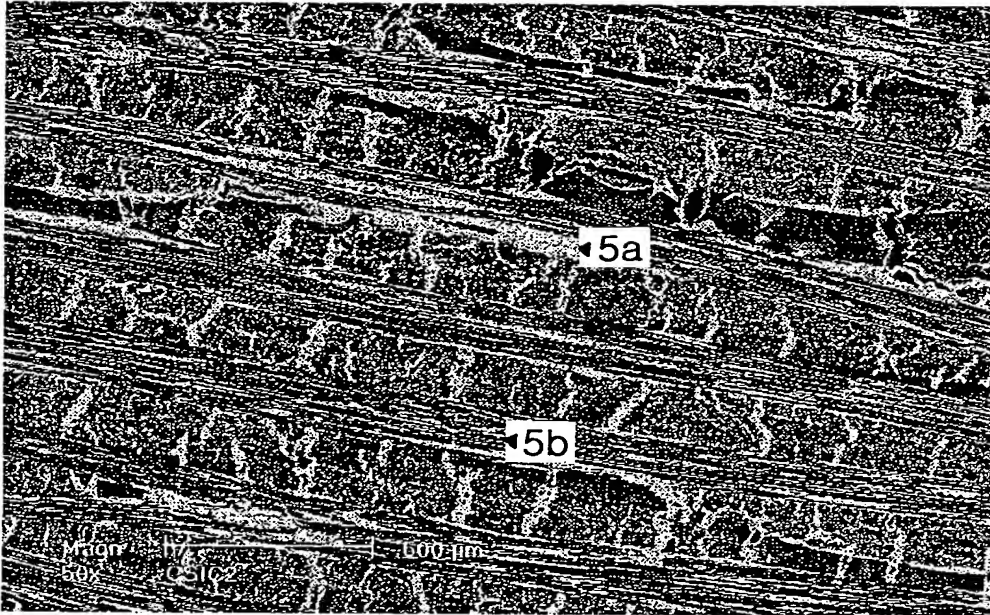
【도 3c】



【도 4】



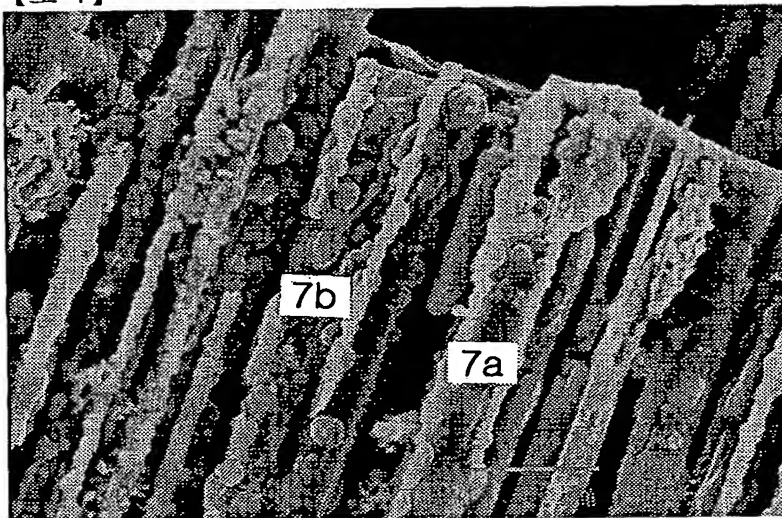
【도 5】



【도 6】



【도 7】



【도 8】

